

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-001757

(43)Date of publication of application : 07.01.1983

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

(21)Application number : 56-098980

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1981

(72)Inventor : SAGANE MASAHIKO
TABUCHI ICHIRO

(54) WATER-DISPERSIBLE THERMOSETTING RESIN COATING COMPOSITION IN SLURRY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating compsn. forming high performance for coating film under heating without bubbling and cracking, prepared by dispersing thermosetting resin particles and water-insoluble or water-dispersible nonionic surfactant in an aqueous medium.

CONSTITUTION: Thermosetting resin particles and water-insoluble or water-dispersible nonionic surfactant having an HLB value of up to 10 are dispersed in an aqueous medium. The nonionic surfactant may be used in any amount to improve melt flow of resin particles, but should pref. be used in an amount of 0.1W 10pts.wt. per 100pts.wt. resin particles. When it is used in less than 0.1pts.wt., the flow improving effect tends to decrease and when used in more than 10pts.wt., water- and moisture-reistance of cured film may be affected adversely. The aqueous medium is used in an amount of 40W400pts.wt. per 100pts.wt. resin particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—1757

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 5/00

識別記号

庁内整理番号
6779—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)1月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ スラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物

西ペイント株式会社技術本部内

⑯ 発明者 田淵一郎

平塚市東八幡4丁目17番1号関

⑰ 特願 昭56—98980

⑱ 出願 昭56(1981)6月25日

西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 発明者 佐賀根正彦

⑳ 出願人 関西ペイント株式会社

平塚市東八幡4丁目17番1号関

尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

スラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. 熱硬化性樹脂粒子と、流動性助剤である HLB 10 以下の水不溶性または水分散性ノニオン界面活性剤とを水性媒体中に分散せしめてなるスラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物。

2. 熱硬化性樹脂粒子が 100 重量部、該界面活性剤が 0.1 ~ 10 重量部、および水性媒体が 40 ~ 400 重量部である特許請求の範囲第 1 項記載のスラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物。

3. 水性媒体が水可溶性界面活性剤、親水性溶剤、水溶性増粘剤、無機顔料および流動性増粘剤のうち 1 種以上を含有する特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のスラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はスラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物に関する。本発明は、詳しくは、加熱による被膜形成時にワキ（加熱時、主として分散媒の急激な蒸発による被膜の発泡ならびにこれに起因するピンホール、小孔等の発生現象をいう）及びヒビクレを生じることなく、平滑性や他の物理的・化学的諸性質たとえば耐水性・耐薬性・耐食性等に優れた塗膜を形成する粒子沈降性および再分散性の改善されたスラリー状熱硬化性水分散樹脂塗料組成物（以下、「スラリー状塗料」と略称する）に関する。

近時、塗料及び塗膜の無公害化、省資源化が要請され、これに適するものの一つにスラリー状塗料が開発され、その実用化がはかられている。

たとえば特開昭 48—45529 号公報には、非水溶性の粉末塗料を水中に一樣に懸濁させたスラリーを塗膜する方法が開示され、粉末粒子のベースとして種々の被膜形成体（アクリル樹脂、アルキド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル、ナイロ

ン、エポキシ樹脂等)が紹介されている。この種のスラリー状水懸濁樹脂は、一般的に粒子径が1〜100ミクロン程度の樹脂粉末を、水を主体とする媒体中に20〜70重量%の固形分濃度で分散したものであるため、有機溶剤による環境汚染や毒性がなく、しかも通常の液状塗料における塗装方法が適用でき、また1回の塗装で比較的厚膜の仕上がりが見られるという長所を有している。

さらにその構成成分中に多量の水溶性界面活性剤を使用しないため、被膜の耐水性、耐薬品性、耐薬品性等も良好であるという特徴を有する。

しかしながら、このような長所を有するスラリー状水分散樹脂には、その性質上つぎのような欠点をも包蔵することが指摘される。

その顕著なものは、樹脂粒子を安定な分散状態で水中に懸濁させるために、水溶性増粘剤、無機顔料(体質顔料も含む)分散液、水溶性樹脂などを比較的多量に需用しなければならなかった点である。

例えば、特公開55-4149号公報および同

またそのスラリー塗料の粒子沈降性・再分散性、ひいては、長期貯蔵性の点で満足すべき状態にない。

水溶性樹脂の配合に関しては、特殊な例としてリン片状アルミ顔料を添加した特公開55-4355号公報記載のスラリー塗料も知られているが、高輝度の塗膜を得るという目的はとも角として、前記の欠陥を内蔵するものと言えよう。

そのほかスラリー塗料特有の塗膜上および製造上の問題点を解決する方法として、特開昭54-144442号公報、特公開55-4341号公報等に提案されている技術があり、また米国特許第4,100,315号公報には、微粒子状熱硬化性合成樹脂と特定のアルキルフェニルオキセチレートまたは特定のアミノコナツ脂脂肪酸オキセチレートの増粘剤とよりなる長期貯蔵性の水性組成物懸濁液を金属表面に施して均質で薄い、接着性非孔質ラッカーフィルムを製造する方法について開示しているが、基本的には分散樹脂粒子の系中における安定性たとえば粒子沈降性および再分散性、

特開昭58-1757 (2)

55-4150号公報には、水性樹脂ないしは補助的化学反应性基を有する水性樹脂を配合した水性デイスパーション塗料組成物が開示されているが、これらは耐水性・耐薬品性の点で満足すべきものと言えず、また水性樹脂の共存により水分散系での樹脂粒子の沈降が認められ、分散安定性は不十分である。

さらには、水分散樹脂系に親水性の超微粒子状無機化合物(すなわち前記の無機顔料)を配合する例も特公開55-4342号公報で紹介されているが、加熱による被膜形成時に無機顔料が樹脂の熔融流動性を阻害し、被膜の平滑性、光沢等を低下させるという欠点が避けられない。

また、加熱形成時に塗膜にヒビワレやワキを生じ易い懸念があった。

これらの問題点を解決するため、たとえば特開昭54-132630号公報には、特定の熱硬化性樹脂粉末に平均分子量200〜10,000のポリエチレングリコールを添加する例が発表されているが、被膜の耐水性・耐薬品性の低下は避けられず、

加熱下、膜形成時の樹脂の熔融流動性たとえばヒビワレやワキの発生、ならびに硬化塗膜の物理的・化学的性質たとえば塗面の平滑性、耐水性、耐薬品性、耐食性等の諸問題を同時に解決せんとする本発明の課題については何等示唆するところがない。

本発明者等は、熱硬化性樹脂粒子の分散状態を安定に保持し、加熱成膜時における熱硬化性樹脂粒子の熔融流動性を促進すると同時に塗面の平滑性、耐水性、耐薬品性など塗膜性能に悪影響を及ぼすことの少ない添加剤(以下、単に「流動性助剤」という。)を広範に探索した結果、スラリー状塗料の技術分野において、従来技術にない極めて特異な効果を奏する流動性助剤としてHLB10以下の水不溶性または水分散性ノニオン界面活性剤を使用することにより前記課題を解決しうるに至った。

すなわち本発明は、熱硬化性樹脂粒子(以下「樹脂粒子」と略記する)と、流動性助剤であるHLB10以下の水不溶性または水分散性ノニオン界面活性剤とを水性媒体中に分散せしめてなる

スラリー状塗料に関するものである。

従来、ノニオン系をはじめとする水可溶性界面活性剤は、スラリー状塗料の技術分野において樹脂粉末及び顔料等の固形成分を水に分散する場合の分散助剤として専ら用いられてきており、スラリー系における分散機能のみに着目されて来た。本発明者らは、種々研究の結果特定のノニオン界面活性剤がスラリー状塗料の塗膜形成過程において樹脂粒子の溶融流動性に著効を奏することを見出した。本発明においては、HLB10以下の水不溶性または水分散性ノニオン界面活性剤を熱硬化性粉体スラリー系に使用することにより、塗膜乾燥時の樹脂粒子間のすべりを向上せしめるとともに、該界面活性剤が樹脂成分と相溶する場合には可塑化効果を与えることができ、これによって樹脂粒子の溶融流動性がさらに良好となるため、塗面平滑性を格段と改善することができる。また、該界面活性剤を適量使用すれば、塗膜形成後における耐水性、耐湿性、耐食性などの性能に悪影響をほとんど与えないという利点もある。

与えるため好ましくない。

本発明において、流動性助剤としてのノニオン界面活性剤は、樹脂粒子の溶融流動性の向上を目的としてとくに量的制約なく使用することができるが、好適には樹脂粒子100重量部に対し0.1～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の添加量が採用される。0.1重量部より少ないと流動性向上効果が低下しやすく、また10重量部を越えると硬化塗膜の耐水性、耐湿性などに影響する傾向を示すことがある。

また、ノニオン界面活性剤のHLBが低く水に不溶の場合には、微量の水可溶性界面活性剤を併用し、水に分散させて使用することが必要である。かかる水可溶性界面活性剤としてはノニオン系が好ましいが、場合によりカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤などを使用することもできる。水可溶性界面活性剤の使用はできるだけ少量にとどめることが好ましく、具体的には、樹脂粒子100重量部に対し0.01～1.0重量部の範囲とする。0.01重量部より少なくて

特開昭58-1757 (3)

HLBは、一般にノニオン界面活性剤の分子における親水性・親油性バランスを表わす指標として現在広く使用されている。分子中の親水性部分に主としてポリオキシエチレン及び多価アルコールを想定し、それが分子中にW重量%存在するとき

$$HLB = W/5$$

と表わすことができる。

上記の式によって計算されたノニオン界面活性剤のHLBが12～14のときは、親水性・親油性バランスがほぼ釣り合っていると解され、12以下では親油性の度合いが増加する。すなわち、本発明のスラリー状塗料に用いられるノニオン界面活性剤は親油性領域にその特性を有するのである。

本発明に用いる流動性助剤として有用なノニオン界面活性剤のHLBは10以下、好ましくは8以下である。HLBが10を越えると、それ自身水分散性であっても親水性物質としての作用が強くなり、硬化塗膜の耐水性、耐湿性等に悪影響を

は水分散化効果が小さく、また1.0重量部以上では塗膜の耐水性、耐湿性などを損ないやすい。

なお上記の水可溶性界面活性剤は、流動性助剤としてのノニオン界面活性剤の水分散化に使用されるばかりでなく、樹脂粒子の水媒体への分散助剤としても用いられる。これら水可溶性界面活性剤の具体例については後述する。

流動性助剤として使用可能なノニオン界面活性剤を具体的に挙げると、HLB10以下のポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油誘導体、グリセリンモノ脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどがある。

本発明で使用される樹脂粒子は、伸水溶性かつ常温固体の熱硬化性樹脂よりなる粒子であって、塗膜形成能を有するものであればよく、一般に粉

体塗料として使用されている樹脂粒子であれば特に制限なく用いることができ、また顔料等を含んでいてもよい。すなわち、塗布された後加熱により硬化して所定の性能を有する塗膜を形成するのであって、必要に応じて通常の硬化剤、顔料、顔料添加剤、充填剤などを含有する塗膜形成樹脂の樹脂粒子を使用することができる。なお、本発明における樹脂粒子は、熱硬化性樹脂のみからなるもののほか、上記のように顔料等を含有するものをも包括する。

本発明における樹脂粒子のガラス転移温度および融点は塗膜性能と分散安定性とにより決定されるが、その値は塗膜形成樹脂の種類により異なる。本発明のスラリー状塗料の場合、前記の流動性助剤の配合により分散安定性が非常に良好となっているため比較的低温ガラス転移温度または低融点のものも使用可能であるが、常温で固体であって、軟化温度が30～120℃のものがよい。軟化温度が30℃以下では樹脂粒子相互の融着が起りやすく、塗料化したのち貯蔵中にゲル状変化を起す

成樹脂の具体例としてはエポキシ樹脂系、エポキシ・ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、アクリル樹脂系、ポリウレタン樹脂系などの熱硬化性樹脂が挙げられる。

本発明に使用される水性媒体は、水を主成分とし、前記の水可溶性界面活性剤、親水性溶剤、水溶性増粘剤、無機顔料および流動性増粘剤のうち一種以上を含有することができる。かかる水性媒体は、スラリー状塗料に適切な流動性又は粘稠度を与える範囲でとくに量的制限なく使用することができるが、好適には樹脂粒子100重量部に対し40～400重量部の範囲が採用される。

本発明における水性媒体に添加する水可溶性界面活性剤はノニオン系、アニオン系、カチオン系、および両性界面活性剤系を包含し、樹脂粒子100重量部に対して0.01～1.0重量部の範囲で使用するのが適当である。

これら水可溶性界面活性剤のうち、アニオン界面活性剤の例として、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エス

特開昭58-1757(4)

ため、不安定で使用上好ましくない。

また軟化温度が120℃以上の場合には、流動性助剤を多量に使用しても良好な塗面平滑性を得ることが困難で好ましくない。

本発明における樹脂粒子の粒度は、水性媒体中で平均粒度3～50ミクロンが適当である。平均粒度が3ミクロン以下の場合には、系のチヤソトロピー性の増大により見かけの塗料粘度が大きくなる。そのため、使用上たとえばスプレー塗装に際し適度な粘度に調整すると固形分が低くなり、その結果厚膜で仕上げるのが困難となる。

また平均粒度が50ミクロン以上の場合には、加熱成膜後の塗面平滑性が低下するため好ましくない。

さらに、スプレーガンなどの詰まりなどのため平均粒度30ミクロン以下が好ましい。平均粒度は、光学顕微鏡もしくは遠心沈降光透過式粒度分布測定機により測定し、粒子1個当りの算術平均定方向径として計算される。

本発明に使用される樹脂粒子を構成する塗膜形

成樹脂の具体例としてはエポキシ樹脂系、エポキシ・ポリエステル樹脂系、ポリエステル樹脂系、アクリル樹脂系、ポリウレタン樹脂系などの熱硬化性樹脂が挙げられる。

本発明に使用される水性媒体は、水を主成分とし、前記の水可溶性界面活性剤、親水性溶剤、水溶性増粘剤、無機顔料および流動性増粘剤のうち一種以上を含有することができる。かかる水性媒体は、スラリー状塗料に適切な流動性又は粘稠度を与える範囲でとくに量的制限なく使用することができるが、好適には樹脂粒子100重量部に対し40～400重量部の範囲が採用される。

本発明における水性媒体に添加する水可溶性界面活性剤はノニオン系、アニオン系、カチオン系、および両性界面活性剤系を包含し、樹脂粒子100重量部に対して0.01～1.0重量部の範囲で使用するのが適当である。

これら水可溶性界面活性剤のうち、アニオン界面活性剤の例として、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エス

該親水性溶剤としては、樹脂粒子に対して常温で溶解性を有せず、かつ、沸点が180℃以上のものがよく、その例としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール・ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ペンタンジオール、ヘプタンジオールなどを挙げることができる。

本発明における水性媒体に、塗膜のすり落ち防止、スラリー状塗料の粒子沈降性ひいては貯蔵安定性の改善のため、樹脂粒子100重量部に対して0.01~1.0重量部の範囲で公知の水溶性増粘剤を添加することができる。0.01重量部以下の添加量では、その効果が充分でなく、また1.0重量部以上の添加量では、塗膜性能、特に光沢が低下し、平滑性が悪化する。かかる水溶性増粘剤の例として、カルボキシル基含有アクリル共重合体のアルカリ塩、ポリビニルピロリドン、ポリアク

を示し、塗膜性能とくに耐水性、耐湿性において好ましくない。また分子量が300以上では界面活性剤的性質が強くなるので、塗膜の耐水性、耐湿性が低下し、好ましくない。好ましい分子量の範囲は150~250である。

90~300の分子量を有する対称型ジオール類の酸化エチレンもしくは酸化プロピレン付加体における該ジオール類の例としてビスフェノールA、シクロヘキサン1,4-ジオール、D-ブタン1,4-ジオール、D-ペンタン1,5-ジオール、D-ヘキサン1,6-ジオール、1,4-ジメチル-D-ブタン1,4-ジオール、1,4-ジエチル-D-ブタン1,4-ジオール、3,6-ジメチル4-オクタン3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン4,7-ジオールなどを挙げることができる。

特に3,6-ジメチル4-オクタン3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン4,7-ジオールなどが好ましい。

該ジオール類の酸化エチレンもしくは酸化プロ

特開昭58-1757(6)

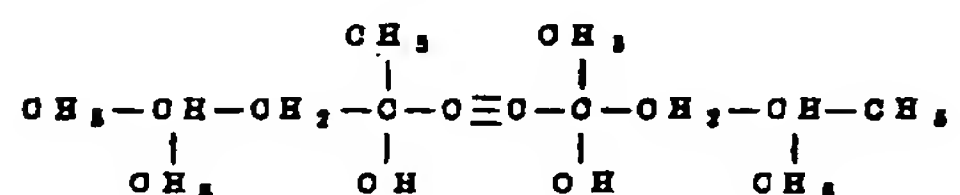
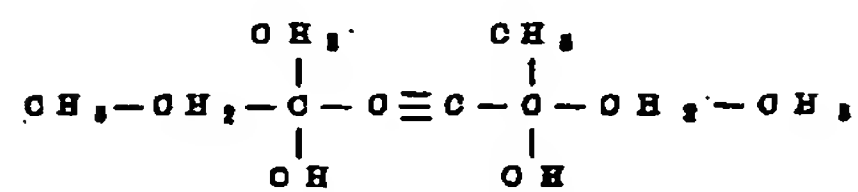
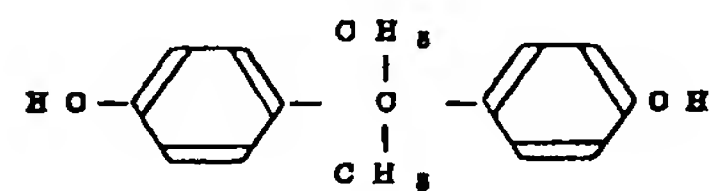
ピルアミド、セルロース誘導体、ポリエチレンオキサイド(分子量30,000以上のものがよい)などを挙げることができる。

本発明における水性媒体に、塗膜のすり落ち防止およびスラリー状塗料の貯蔵安定性をさらに改善するために、樹脂粒子100重量部に対し0.01~3.0重量部の範囲で公知の無機顔料を添加することができる。たとえば、炭粉のシリカ、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、クレー、ペントナイト、タルクなどが配合でき、これらを添加する場合、その添加量が0.01重量部以下では、その効果がなく、また3.0重量部以上では塗膜の光沢が低下し、さらに、樹脂の熔融流動性を阻害するため好ましくない。

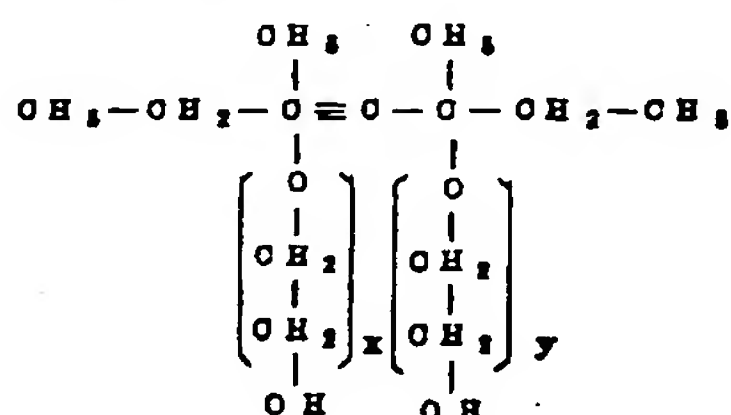
本発明における水性媒体に添加する流動性増与剤としては、90~300の分子量を有する対称型ジオール類の酸化エチレンもしくは酸化プロピレン付加体を使用される。

流動性増与剤に用いるジオール類の分子量が90以下ではポリエチレングリコール類似の性質

ビレン付加体としては、たとえば、



のような対称型ジオール1モル当り酸化エチレンもしくは酸化プロピレンを4~100モル付加した



(酸化エチレン付加モル数 $M = X + Y$)

のごとき、ジオール部が疎水性鎖を形成する構造の化合物が好ましい。

上記の対称型ジオール類のうちアセチレン結合を有するものおよびその酸化エチレンの付加体については、既に「塗料と塗料」誌(昭和53年2月号)に、その基本的性質について簡潔的に記載されており、また、熱硬化性アクリルエマルジョンおよび水溶性の常乾型アルキドプライマーを対象として、その消泡性および塗膜のはじき防止性(濡れ)の事例について概説されているが、前記したスラリー系における本発明の特定の課題の解決については、それを示唆するに足る記載を見出すことはできない。

該ジオール類に対する酸化エチレンもしくは酸化プロピレンの付加モル数が4以下となると水に対する溶解度が減少し、使用が困難になる。また、100モル以上付加するとほとんどポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールと同様となり、塗膜性能が低下して好ましくない。

系オリゴマー、シリコンオイルなど水系塗料に通常使用される表面張力調整剤を挙げることができる。

本発明における樹脂粒子の製造にあたっては、原料樹脂組成物を加熱溶解混練した後、冷後粉砕するか、または溶剤に溶解後分散混合し、次いで溶剤を除去した樹脂組成物を粉砕する工程が採用される。

本発明において樹脂粒子を水性媒体に分散させるには、該粉砕粒子と流動性助剤としてHLB 10以下のノニオン界面活性剤の水分散物とを水性媒体に混合し、ガールミル、サンドミル、アトライターなど通常の分散方法により所定の粒度になるまで分散を行う。

以上説明したように、本発明のスラリー状塗料によれば、特にHLB 10以下のノニオン界面活性剤である流動性助剤を使用することにより、スラリー状塗料の粒子沈降性、再分散性等が従来のスラリー状塗料に比較して格段と向上し、したがって長期貯蔵性、塗装作業性等が改善され、スラ

特開昭58-1757 (6)

好ましくは10~50モルである。なお、該ジオール類の酸化プロピレン付加体は、酸化エチレン付加体にくらべ親水性がやや弱く、場合によって水に難溶となる傾向を示すことがあるので、好適には酸化エチレン付加体と併用し、樹脂粒子に添加後アトライターなどによる分散工程を後で加えることが望ましい。

流動性増与剤の添加量としては、その種類により多少変動するが、樹脂粒子100重量部に対して1~20重量部の範囲で使用可能であり、1重量部以下では分散安定性がやや向上する傾向を示すのみで、流動性増与効果が不充分である。また、20重量部以上使用すると塗膜性能低下の傾向が見られ好ましくない。樹脂粒子100重量部に対して2~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

本発明のスラリー状塗料には、塗膜のはじき防止のため公知の表面張力調整剤(塗面調整剤ともいう)を水に対して1重量部以下で添加することもできる。該表面張力調整剤の例としてアクリル

スラリー状塗料の加熱下における塗膜形成時の樹脂の溶解流動性が改善される結果ヒビクラックの発生がなく、同時に硬化塗膜の平滑性、耐水性、耐薬性、耐食性等の塗膜性能が改善されるなど、従来技術による組成物に比し、著しく優れた特有の効果が得られる。

以下実施例および比較例により、本発明をさらに説明する。実施例中、部およびgは、それぞれ重量部および重量gを表わす。

実施例1~13および比較例1

下記の配合で各原料をドライブレンドしたのちエクストルーダーを使用し約100℃で熔融混練し、ついで冷却後粉砕する。これを分級して粒度30~100ミクロンのポリエステル系熱硬化性樹脂粒子(グレー)を作製した。

水酸基官能性ポリエステル樹脂(注-1)	80部
ブロッタ化イソシアネート系硬化剤(注-2)	20
酸化チタン(ルチル型)	48
カーボンブラック	2
有機スズ系触媒	1

塗面調整剤

1

152

注-1) 横浜化成株式会社販売品、商品名

DRA L A O P-2504, 軟化温度96℃

注-2) フェバ化学会社製品、商品名

ADDUOT B-989

(1) スラリー状塗料A~Fの製造

上記樹脂粒子100部に対して、水溶性のノニオン界面活性剤(第一工業製薬会社製:商品名ノイゲンET-143)0.1部および脱イオン水100部を添加して粗分散スラリー状液を作製した。

流動性助剤としてHLB 8.4のポリオキシエチレンモノオレイン酸エステルを下記の配合(部)により水分散液とした。

水分散液 配合	A	B	C	D	E	F
流動性助剤	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0	11.0
脱イオン水	49.0	48.0	47.0	45.0	42.0	39.0

(3) スラリー状塗料K, L及びMの製造

流動性助剤としてのHLB 5.7のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを下記の配合(部)により水分散液K~Mとした。

水分散液 配合	K	L	M
流動性助剤	1.0	2.0	3.0
脱イオン水	48.9	47.8	46.6
ノイゲンET-143	0.1	0.2	0.4

水分散化方法としては、流動性助剤とノイゲンET-143とを混合し、これに脱イオン水を少量ずつ添加して攪拌しながら分散させた。この場合、必要に応じてホモミキサーなどにより機械的に分散させてもよい。

粗分散スラリー状液200.1部に対して流動性助剤水分散液K~Mをそれぞれ50部添加し、前記(1)と同様な方法によりスラリー状塗料K~Mを作製した。

(4) スラリー状塗料Nの製造(比較例1)

比較例として、前記の粗分散スラリー状液

特開昭58-1757 (7)

粗分散スラリー状液200.1部に対して上記A~Fの流動性助剤水分散液をそれぞれ50部添加し、アトライターで約1時間分散してスラリー状塗料A~Fの6種類を作製した。なお、作製過程で顕微鏡による粒度測定を行ない、粒度範囲が15~35ミクロン、平均粒度が約25ミクロンになるようにアトライターによる分散工程を適宜調整した。

(2) スラリー状塗料G~Jの製造

流動性助剤としてのHLB 6.6のポリオキシエチレンジラウリル酸エステルを下記の配合(部)により水分散液G~Jとした。

水分散液 配合	G	H	I	J
流動性助剤	0.5	1.0	2.0	3.0
脱イオン水	49.5	49.0	58.0	67.0

前記の粗分散スラリー状液200.1部に対して流動性助剤水分散液G~Jをそれぞれ50, 50, 60および70部添加し、上記(1)と同様な方法によりスラリー状塗料G~Jを作製した。

200.1部に対して脱イオン水22部を添加し、前記(1)と同様な方法によりアトライターで分散してスラリー状塗料Nを作製した。

(5) 試験

得られた各スラリー状塗料について、下記の通り樹脂粒子沈降性、再分散性、塗面平滑性、耐水性、ヒビワレおよびワキについて試験した。

(1) 樹脂粒子沈降性及び再分散性

脱イオン水を加えてフオードカップ#4で40秒に粘度調整したスラリー状塗料を攪拌後、20℃で15日間静置し、沈降状態を観察して樹脂粒子沈降性を判定し、再び攪拌して分散の容易により再分散性を判定した。

(2) 塗面平滑性、耐水性、ヒビワレおよびワキ

スラリー状塗料を脱イオン水で希釈してフオードカップ#4で20秒の粘度とし、エアスプレーガンによりリン酸亜鉛処理鋼板(厚さ0.8mm, 日本テストパネル社製, ボンダライト#3118処理)に乾燥膜厚が60±10ミクロンとなるよう塗装を行ない、ついで180℃で

30分間焼付を行った。これらの塗板につき塗面平滑性、ヒビワレ等の塗面状態を評価した。

ただし、ワヤ発生に関する塗板については、約20ミクロンを最低とし、約90ミクロンを最大乾燥膜厚とするよう漸次的に該処理鋼板にスプレー塗布した後、室内に5分間放置後上記の条件で焼付を行なった。

さらに、アミノ・アルキド樹脂塗料白（関西ペイント会社製：商品名アミラック4805）を上記の塗板上にスプレー塗布し、140℃で30分間焼付を行って得た塗膜について40℃、40日間の耐水（浸漬）試験を行ない、塗面状態を評価した。

試験結果を表-1に示す。

特開昭58-1757(8)

項目	スプレー回数	試験方法	再分散性	耐水性	ヒビワレ	ワヤ	平滑性
1	4	3	3	4	3	3	3
2	3	3	4	4	4	3	3
3	0	4	4	4	4	3	3
4	0	4	4	4	4	3	3
5	2	4	4	3	4	3	3
6	2	4	4	3	4	3	3
7	0	2	3	4	3	3	3
8	2	3	4	4	4	3	3
9	1	4	4	4	4	3	3
10	1	4	4	4	4	3	3
11	2	2	3	4	3	3	3
12	1	3	4	4	4	3	3
13	2	4	4	4	4	3	3
14	2	1	1	4	2	2	2

前記各試験の判定基準は下記の通りである。

(以下同じ。)

(1) 樹脂粒子沈降性評価（数字は評点、以下同様）

20℃の室内に15日放置後

- 1 固い沈降が生ずる (不良)
- 2 軟かい沈降が生ずる (やや不良)
- 3 上澄液が少し生ずる (良)
- 4 ほとんど沈降なし (優)

(2) 再分散性評価

20℃の室内に15日放置後

- 1 攪拌困難 (不良)
- 2 攪拌5分以上必要 (やや不良)
- 3 攪拌1～5分で再分散 (良)
- 4 攪拌1分以内で再分散 (優)

(3) 塗面平滑性評価（目視）

- 1 オレンジ肌が目立つ (不良)
- 2 オレンジ肌が認められる (やや不良)
- 3 オレンジ肌がほとんど認められない (やや良好)
- 4 平滑性良好

(4) 耐水性評価

- 1 プリスター（フクレ）発生し、

先沢低下 (不良)

- 2 プリスター全面発生 (やや不良)

- 3 小さなプリスター発生 (良)

- 4 一部に小さなプリスター少量発生～プリスター発生せず (優)

(5) ヒビワレ評価

- 1 全面に発生 (不良)

- 2 部分的に発生 (やや不良)

- 3 極く一部に発生 (良)

- 4 発生を認めない (優)

(6) ワヤ

- 1 乾燥膜厚40ミクロン以下で発生 (不良)

- 2 乾燥膜厚40～60ミクロンで発生 (やや不良)

- 3 乾燥膜厚60ミクロン以上で発生 (優)

実施例14～16および比較例2

実施例1～13における樹脂粒子の製法に準じ、下記の配合でエポキシ系熱硬化性樹脂粒子（グレー）を作製した。

ビスフェノールA型ジエポキシ樹脂	94部
ジシアングリアミド・イミダゾール系硬化剤	6
酸化チタン（ルチル型）	48
カーボンブラック	2
顔面調整剤	1
	151

注-1) 軟化点、約97℃、エポキシ当量約950

前記樹脂粒子100部に対して、水溶性のノニオン界面活性剤（第一工業製薬会社製：商品名ノイゲンET-143）0.1部および脱イオン水100部を添加して粗分散スラリー状液を作製した。

この粗分散スラリー状液を用い、実施例5、9及び12の配合と方法に準じ流動性助剤水分散液

特開昭58-1757 (9)

O、I及びLをそれぞれ添加・分散してスラリー状塗料O'・I'及びL'を作製した。また比較例2として、スラリー状塗料Mの場合に準じた配合と方法によりエポキシ系スラリー状塗料M'を作製した。

スラリー状塗料O'・I'・L'及びM'について表-1と同様な試験を行なった。結果を表-2に示す。

表 - 2

項目 例	スラリー 状塗料	粒 子 沈降性	再分 散性	塗 面 平滑性	耐水性	ヒビ ワレ	ワキ
実施例14	O'	5	4	5	4	4	3
15	I'	5	4	4	4	4	3
16	L'	5	4	5	4	4	3
比較例2	M'	1	1	1	4	2	1

特許出願人(140) 関西ペイント株式会社